

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-100452

(43)Date of publication of application : 13.04.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 11-276350

(22)Date of filing : 29.09.1999

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(72)Inventor : HAKI MASAYUKI  
MIKURIYA YOSHIHIRO  
SEKIGUCHI YOSHITAKA  
KIDO KENICHI  
ARAI TAKESHI  
AOKI MEGUMI  
SANO TETSUO  
TAMAOKI JUNICHI

## (54) ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic latent image developing toner which suppresses sticking or wear of a photoreceptor and which has excellent electrification rising property.

SOLUTION: The electrostatic latent image developing toner is prepared by externally adding the following components to toner mother particles containing a binder resin and a coloring agent. The components are hydrophobic silica or hydrophobic titania having 5 to 40 nm number average particle size as a first component added by 0.05 to 2.00 wt.%, hydrophobic silica or hydrophobic titania having 20 to 160 nm number average particle size (the number average particle diameter is larger than that of the first component) as a second component added by 0.05 to 2.00 wt.%, inorganic particles having 80 to 1200 nm number average particle size (the number average particle diameter is larger than that of the second component) and containing particles of =1500 nm particle size by =20% as a third component added by 0.4 to 3.5 wt.%, and fatty acid metal salts having 1.5 to 12  $\mu$ m volume average particle diameter as a fourth component added by 0.02 to 0.25 wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-100452

(P 2001-100452A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

G 0 3 G 9/08

F I

G 0 3 G

9/08

3 7 5

3 7 2

• 3 7 4

テ-マコ-ド (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号

特願平11-276350

(22) 出願日

平成11年9月29日 (1999. 9. 29)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 葉木 雅之

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 御厨 義博

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 固着や感光体磨耗を抑制し、帯電立ち上がり性に優れた静電潜像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、第1成分として個数平均粒径5~40nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニアを0.05~2.00重量%;第2成分として個数平均粒径20~160nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニア(但し、個数平均粒径は第1成分の個数平均粒径より大きい)を0.05~2.00重量%;第3成分として個数平均粒径80~1200nmおよび粒径1500nm以上の粒子の含有割合20個数%以下の無機粒子(但し、個数平均粒径は第2成分の個数平均粒径より大きい)を0.4~3.5重量%;および第4成分として体積平均粒径1.5~12μmの脂肪酸金属塩を0.02~0.25重量%;外添してなる静電潜像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、

第 1 成分として個数平均粒径 5～40 nm の疎水性シリカまたは疎水性チタニアを 0.05～2.00 重量%；第 2 成分として個数平均粒径 20～160 nm の疎水性シリカまたは疎水性チタニア（但し、個数平均粒径は第 1 成分の個数平均粒径より大きい）を 0.05～2.00 重量%；第 3 成分として個数平均粒径 80～1200 nm および粒径 1500 nm 以上の粒子の含有割合 20 10 個数%以下の無機粒子（但し、個数平均粒径は第 2 成分の個数平均粒径より大きい）を 0.4～3.5 重量%；および第 4 成分として体積平均粒径 1.5～12 μm の脂肪酸金属塩を 0.02～0.25 重量%；外添してなる静電潜像現像用トナー。

【請求項 2】 第 1 成分の個数平均粒径が 10～30 nm、添加量が 0.08～1.20 重量%であり、第 2 成分の個数平均粒径が 30～100 nm、添加量が 0.08～1.20 重量%である請求項 1 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 3】 第 3 成分としての無機粒子がチタン酸ストロンチウムである請求項 1 または 2 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 4】 第 4 成分としての脂肪酸金属塩がステアリン酸カルシウムである請求項 1～3 いずれかに記載の静電潜像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は静電潜像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真で使用されるトナーには所望の流動性を付与すべく、シリカやチタニア等の無機粒子を外添することが広く知られている。特に、デジタル化および高画質化の要求が強まっている近年では、トナーに対してより一層の小粒径化が要求されており、このような小粒径トナーに所望の流動性を付与するためには多量の流動化剤が必要とされている。また、一般に上記要求が最も厳しいフルカラートナーでは平均一次粒径 10～50 nm 程度の超小粒径の無機粒子が 1.0% 以上トナー 40 に外添混合されているものがほとんどである。

【0003】しかしながら、このように超小粒径の無機粒子をトナーに多量に外添した場合、クリーニングプロセスにおいて感光体とクリーニングブレードとの間をトナーから剥がれた無機粒子がすり抜けて感光体上に固着し、複写画像上、BS（ブラックスポット）が発生するという問題があった。感光体上に無機粒子が固着されると、その周辺にトナーが蓄積され、複写画像上、非画像部において BS がノイズとなって現れる。

【0004】この問題を解決するために、比較的粒径の 50

大きな無機粒子を外添し、感光体表面の固着物を研磨によって除去する技術が報告されている（特開平 10-10772 号公報）。しかしながら、このような技術では BS の発生は抑制できるものの、感光体表面の磨耗が顕著となり、感光体寿命が低下するという新たな問題が生じていた。

【0005】また、感光体表面の固着予防の観点から、脂肪酸金属塩粒子を外添する技術も報告されている（特開平 9-297427 号公報）。しかしながら、このような技術を用いても、BS の発生は抑制できるものの、トナーの初期帯電時に帯電量が上昇する傾向が強くなり、初期の複写画像上でカブリが発生するという新たな問題が生じていた。また、感光体は常に表面が研磨され、リフレッシュされることで電位特性が安定するが、脂肪酸金属塩粒子の添加によって研磨量が少なくなりすぎると、電位特性が不安定となり、画像再現性が悪化する問題が発生する。

【0006】またトナーには一般に、様々な環境下、特に低温低湿環境下でトナー帯電量の顕著な変化が生じ、画像濃度が低下したり、カブリが発生するという問題 20 （環境安定性）や、中温中湿下であっても連続複写時に複写画像上にカブリが発生するという問題（耐久性）も生じている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、固着や感光体磨耗を抑制し、帯電立ち上がり性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0008】本発明はまた、固着や感光体磨耗を抑制 30 し、帯電立ち上がり性、環境安定性および耐久性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、第 1 成分として個数平均粒径 5～40 nm の疎水性シリカまたは疎水性チタニアを 0.05～2.00 重量%；第 2 成分として個数平均粒径 20～160 nm の疎水性シリカまたは疎水性チタニア（但し、個数平均粒径は第 1 成分の個数平均粒径より大きい）を 0.05～2.00 重量%；第 3 成分として個数平均粒径 80～1200 nm および粒径 1500 nm 以上の粒子の含有割合 20 個数%以下の無機粒子（但し、個数平均粒径は第 2 成分の個数平均粒径より大きい）を 0.4～3.5 重量%；および第 4 成分として体積平均粒径 1.5～12 μm の脂肪酸金属塩を 0.02～0.25 重量%；外添してなる静電潜像現像用トナーに関する。

【0010】本発明の発明者等は、大径無機粒子（第 3 成分）と脂肪酸金属塩粒子（第 4 成分）を特定量で、2 種類の特粒径の疎水性シリカおよび／または疎水性チタニアとともに、用いることにより本発明の目的を達成

できることを見出した。

#### 【0011】

【発明の実施の態様】本発明のトナーは公知のトナー母粒子に第1成分～第4成分としての特定粒子を外添してなる。本明細書中、「外添」とは予め得たトナー母粒子に、その外部に存在させるべく添加することをいう。

【0012】本発明において、第1成分として個数平均粒径が5～40nm、好ましくは10～30nm、より好ましくは10～25nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニアを用いる。好ましくは上記粒径を有する疎水性シリカを用いる。当該成分を外添することにより、トナーへ所望の流動性を付与することができる。トナーが所望の流動性を有しないと帯電立ち上がり性が悪化したり、初期および末期の複写画像においてキメが粗くなる。粒径が5nmより小さいと現像剤の攪拌ストレスにより第1成分がトナーへ埋まり込んで流動性が著しく低下する。粒径が40nmより大きいと流動性付与効果が著しく低下する。

【0013】第1成分として用いられる疎水性シリカおよび疎水性チタニアは、上記の粒径を有し、かつ疎水性を有すれば、従来から公知のものを用いることが可能である。第1成分として用いる疎水性シリカとしては、例えば、TS500（キャボジル社製）やR972、R974、R976（日本アエロジル社製）、H2000、H2000/4M（グラリアント社製）等が好適に用いられる。第1成分として用いる疎水性チタニアとしては、例えば、STT30A（チタン工業社製）、MT-150（テイカ社製）等が好適に用いられる。更には所望の粒子サイズのシリカまたはチタニアを公知のシランカップリング剤やシリコンオイルなどで疎水化処理したものをを用いても差し支えない。

【0014】第1成分の疎水化度は50%以上、好ましくは60～70%であることが望ましい。疎水化度が50%より小さいと少しの環境変化によってトナー流動性やトナー帯電量の顕著な変化が生じ、実用に耐えない。

【0015】第1成分の添加量はトナー母粒子に対して0.05～2.00重量%、好ましくは0.08～1.20重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%である。添加量が0.05重量%より少ないとトナーへ十分な流動性を付与できない。一方、2.00重量%より多いとトナーから離脱する第1成分が増加し、2成分現像剤として用いる場合、キャリアを汚染し、耐久末期にカブリ、粉煙等の問題が発生する。

【0016】第2成分として個数平均粒径が20～160nm、好ましくは30～100nm、より好ましくは30～80nmであって、かつ第1成分の個数平均粒径より大きい疎水性シリカまたは疎水性チタニアを用いる。より好ましくは上記粒径を有する疎水性チタニアを用いる。当該成分を外添することにより、トナーへ所望の流動性を容易に付与できる。粒径が20nmより小

いと現像剤の攪拌ストレスにより第2成分がトナーへ埋まり込んで流動性が著しく低下する。粒径が160nmより大きいと流動性付与効果が著しく低下する。

【0017】第2成分として用いられる疎水性シリカおよび疎水性チタニアは、上記の粒径を有し、かつ疎水性を有すれば、従来から公知のものを用いることが可能である。例えば、第2成分として用いる疎水性チタニアとしては、市販の酸化チタン粒子に疎水化処理したものをを用いることができる。例えば、チタン工業社製のSTTシリーズや石原産業社製のTTOシリーズ、テイカ社製のMTシリーズなどが市販されており、これらの粒子を公知のシランカップリング剤やシリコンオイルなどで疎水化処理することにより好適に用いられる。第2成分として用いる疎水性シリカとしては、例えば、RX50、#70、#90にシランカップリング処理したもの等が好適に用いられる。更には所望の粒子サイズのシリカを公知のシランカップリング剤やシリコンオイルなどで疎水化処理したものをを用いても差し支えない。

【0018】第2成分の疎水化度は40%以上、好ましくは50～70%であることが望ましい。疎水化度が40%より小さいと少しの環境変化によってトナー流動性やトナー帯電量の顕著な変化が生じ、実用に耐えない。

【0019】第2成分の添加量はトナー母粒子に対して0.05～2.00重量%、好ましくは0.08～1.20重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%である。添加量が0.05重量%より少ないとトナーへ十分な流動性を付与できない。一方、2.00重量%より多いとトナーから離脱する第1成分が増加し、2成分現像剤として用いる場合、キャリアを汚染する。

【0020】本発明においては第1成分の個数平均粒径を10～30nm、好ましくは10～25nm、添加量をトナー母粒子に対して0.08～1.20重量%、好ましくは0.1～1.0重量%とし、第2成分の個数平均粒径を30～100nm、好ましくは30～80nm、添加量をトナー母粒子に対して0.08～1.20重量%、好ましくは0.1～1.0重量%とすることによって、トナーの環境安定性および耐久性も向上させることができる。すなわち、固着や感光体磨耗が抑制され、帯電立ち上がり性が向上するだけでなく、環境安定性および耐久性も向上する。環境安定性が向上すると、様々な環境下、特に低温低湿環境下で複写してもトナー帯電量はあまり変化せず、画像濃度の低下やカブリの発生を回避できる。耐久性が向上すると、連続複写しても複写画像上にカブリは発生し難い。

【0021】第3成分として個数平均粒径が80～1200nm、好ましくは80～1000nm、より好ましくは100～800nm、粒径1500nm以上の粒子の含有割合が20個数%以下、好ましくは10個数%以下であって、かつ第2成分の個数平均粒径より大きい無機粒子を用いる。当該成分を外添することにより、感光

体とクリーニングブレードとの間隙で当該成分からなる静止層が形成され、他の成分の粒子のスリヌケを防止し、特に第1成分、第2成分の固着に伴う複写画像上のBSを抑制することができる。また、当該成分がトナー間のスペーサとして機能し、転写性が向上する。さらには当該第3成分を後述の第4成分と組み合わせて用いることにより、第3成分を用いることなく第4成分を用いた場合に問題となるトナー初期帯電時の帯電量上昇を抑制し、また適度な感光体研磨を可能にする。

【0022】粒径が80nmより小さいと当該成分はクリーニングブレードと感光体との間隙で溜まりにくく、すり抜け易くなり、静止層が良好に形成され難い。粒径が1200nmより大きいと感光体を均一に研磨できなくなるため好ましくない。また、粒径1500nm以上の粒子の含有割合が20個数%より多いとクリーニングブレードに溜まって感光体に傷をつけやすくなり好ましくない。

【0023】第3成分は上記のような粒径を有する無機材料であれば特に制限されないが、感光体表面を研磨し得る程度の硬さを有することが好ましく、例えば、シリカ、チタニア、アミルナやチタン酸化合物、ケイ素酸化合物、ならびにそれらの焼結体等を用いることが好ましい。さらに第3成分は、弱正帯電性を有することが好ましい。弱正帯電性を有すると、本発明のトナーを負帯電性とし、2成分現像剤として用いた場合、トナーとキャリアとのスペーサ作用が向上し、また当該成分がキャリアへ移行して起こるキャリア劣化が抑制され、優れた帯電立ち上がり性が得られるためである。このように適度な硬さと弱正帯電性を有する粒子としてチタン酸ストロンチウム粒子が更に好適に用いられる。第3成分は公知のシランカップリング剤やシリコンオイルなどで疎水化処理して用いてもよい。

【0024】第3成分の添加量はトナー母粒子に対して0.4~3.5重量%、好ましくは0.5~3.0重量%、より好ましくは1.0~3.0重量%である。添加量が0.4重量%より少ないとブレード部での静止層形成が確保できない。添加量が3.5重量%より多いと研磨性が強くなりすぎ感光体寿命が低下する。

【0025】第4成分として体積平均粒径が1.5~12μm、好ましくは2~10μmの脂肪酸金属塩を用いる。当該成分を外添することにより感光体表面に潤滑性の皮膜を均一に付与して当該表面の固着を予防し、BSの発生を防止することができる（潤滑作用）。また、当該第4成分を上記の第3成分と組み合わせて用いることにより、第4成分を用いることなく第3成分を用いた場合に問題となる感光体表面の削りすぎを抑制し、適度な感光体研磨を可能にする。

【0026】粒径が1.5μmより小さいとトナーと共に紙上に移動し、感光体上で機能する量が著しく減少してしまう。粒径が12μmより大きいと粒子数が減少

し、潤滑効果が減少する。

【0027】第4成分は上記のような粒径を有する脂肪酸金属塩であれば特に制限されない。例えば、一般式； $C_nH_{2n+1}COOH$

（式中、nは12~18を示す）で表される脂肪酸と金属との塩が挙げられる。金属としては上記脂肪酸と塩を形成できる金属であれば特に制限されず、例えば、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、リチウム等が挙げられる。好ましくはコスト、安全性およびフルカラープロセスにおけるシリコンゴムの弾性（硬度）低下の観点からカルシウムが好適である。

【0028】脂肪酸金属塩は耐熱性および潤滑性の観点から、融点が100~150℃程度のものが良く、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等を用いることが好ましい。融点が100℃より低いとトナーの耐熱性が悪化し、高温環境での保管時に凝集してしまう。150℃より高いと潤滑作用が低減してしまう。ステアリン酸カルシウムとしては直接法で製造されたものと複分解法で製造されたものが知られているが、不純分の少ない直接法で得られたものを粉砕して粒度調整して用いることが好ましい。

【0029】第4成分の添加量はトナー母粒子に対して0.02~0.25重量%、好ましくは0.02~0.2重量%、より好ましくは0.02~0.1重量%である。添加量が0.02重量%より少ないと潤滑作用が確保できない。添加量が0.25重量%より多いと帯電立ち上がり性が著しく悪化し、カブリなどのノイズが発生する。

【0030】上記の第1成分~第4成分が外添されるトナー母粒子は少なくとも結着樹脂および着色剤からなり、必要に応じて離型剤、荷電制御剤等を含有する。

【0031】結着樹脂としては電子写真の分野で公知のいかなる樹脂も使用でき、例えば、スチレン系の樹脂やアルキルアクリレート及びアルキルメタクリレート等のアクリル系樹脂、スチレンアクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、アミド系樹脂あるいはエポキシ系樹脂などが好適に用いられる。外添剤を多く含有し、BSの問題が発生しやすいフルカラー用樹脂としては、OHP透光性や重ね合わせ画像の色再現性を高めることを目的として、透明性が高く、熔融特性が低粘度でシャープメルト性の高い樹脂を用いることが好ましく、このような特性を有する結着樹脂としてポリエステル系樹脂が適している。

【0032】本発明においては、フルカラーベタ画像の折り曲げ定着性、定着強度、高温オフセット性、定着時のシャープメルト性、トナーの透光性、フルカラー画像形成時の混色性、トナーの耐熱性、定着性、及びフルカラー画像の光沢性の観点から、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー等のフルカラー用樹脂に用いられる結着樹脂として、数平均分子量(Mn)が3000

～6000、好ましくは3500～5500、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが2～6、好ましくは2.5～5.5、ガラス転移温度が50～70℃、好ましくは55～70℃及び軟化温度が90～110℃、好ましくは90～105℃である樹脂を使用することが望ましい。

【0033】結着樹脂のガラス転移点(T<sub>g</sub>)は以下に従って測定された値を用いている。示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20～120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とする。また、結着樹脂の軟化点(T<sub>m</sub>)は以下に従って測定された値を用いている。フローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧20kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度6℃/minの条件下で1cm<sup>3</sup>の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さ1/2に相当する温度を軟化点とする。

【0034】着色剤としては、公知の顔料及び染料が使用される。例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル等が挙げられる。フルカラートナー用着色剤について、マゼンタトナー用着色剤としては、例えばC. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド184などを用いることができる。イエロートナー用着色剤としては、例えば、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー93、C. I. ソルベント・イエロー162などを用いることができる。シアントナー用着色剤としては、例えば、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を用いることができる。

【0035】また、本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合は、上記着色剤の一部または全部を磁性体と置き換えればよい。このような磁性体としてはマグネタイト、フェライト、鉄粉、ニッケル等が挙げられる。

【0036】本発明のトナーには耐オフセット性等の特性を向上させるために離型剤を含有させてもよい。このような離型剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、サゾールワックス、モンタン系エステルワックス、フィッシュアトロブシュワックス等を挙げることができる。このようにトナーにワックスを含有させる

場合は、その含有量を結着樹脂100重量部に対して0.5～5重量部とすることがフィルミング等の問題を生じることなく添加による効果を得る上で好ましい。

【0037】なお、耐オフセット性向上の観点からはポリプロピレンワックスを含有させることが好ましく、またスミア性(自動原稿送り時あるいは両面複写時に片面に既に画像が形成された用紙の紙送りの際にローラで画像が擦られて画像ににじみや汚れ等の画質低下を起こす現象)を向上させる観点からはポリエチレンワックスを含有させることが好ましい。上述した観点から特に好ましいポリプロピレンワックスは160℃における溶融粘度が50～300cps、軟化点が130～160℃および酸価が1～20KOHmg/gであるポリプロピレンワックスであり、また特に好ましいポリエチレンワックスは、160℃における溶融粘度が1000～8000cpsおよび軟化点が130～150℃であるポリエチレンワックスである。即ち、上記溶融粘度、軟化点および酸価を有するポリプロピレンワックスは上記結着樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく耐オフセット性の向上を達成することができる。また、上記溶融粘度および軟化点を有するポリエチレンワックスも上記結着樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく定着画像表面の摩擦係数を低減させてスミア性の向上を達成することができる。なお、ワックスの溶融粘度はブルックフィールド型粘度計により測定した。

【0038】荷電制御剤としては正帯電トナー用荷電制御剤としては、例えば、アジン化合物ニグロシンベースEX、ボントロンN-01、02、04、05、07、09、10、13(オリエント化学工業社製)、オイルブラック(中央合成化学社製)、第4級アンモニウム塩P-51、ポリアミン化合物P-52、スーダンチーフシュバルツBB(ソルベントブラック3:C. I. No. 26150)、フェットシュバルツHBN(C. I. No. 26150)、プリリアントスピリッツシュバルツTN(ファルベンファブリケン・パイヤ社製)、さらに、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、イミダゾール系化合物等が使用できる。

【0039】また、負帯電トナー用荷電制御剤としては、例えば、クロム錯塩型アゾ染料S-32、33、34、35、37、38、40(オリエント化学工業社製)、アイゼンスピロンブラックTRH、BHH(保土谷化学社製)、カヤセットブラックT-22、004(日本化薬社製)、銅フタロシアニン系染料S-39(オリエント化学工業社製)、サリチル酸のクロム錯塩E-81、82(オリエント化学工業社製)、亜鉛錯塩E-84(オリエント化学工業社製)、アルミニウム錯塩E-86(オリエント化学工業社製)、さらに、カリックスアレン系化合物等が使用できる。更にフルカラー

トナーに用いる負荷電制御剤としては、カラートナーの色調、透光性に悪影響を及ぼさない無色、白色あるいは淡色の荷電制御剤が使用可能であり、例えばサリチル酸誘導体の亜鉛やクロムの金属錯体、カリックスアレーン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩系化合物等が好適に用いられる。上記サリチル酸金属錯体としては例えば特開昭53-127726号公報、特開昭62-145255号公報等に記載のものが、カリックスアレーン系化合物としては例えば特開平2-201378号公報等に記載のものが、有機ホウ素化合物としては例えば特開平2-221967号公報に記載のものが、有機ホウ素化合物としては例えば特開平3-1162号公報に記載のものが使用可能である。

【0040】トナー母粒子の製法としては、公知の製法を用いることができ、例えば、乾式での粉砕法、湿式での乳化重合、懸濁重合、乳化造粒法などが挙げられる。一般的に粉砕法の場合は不定形粒子、湿式法の場合は球形粒子を得ることができ、画像形成プロセスに適したトナー製法を用いれば良い。トナー母粒子の粒径は画質の観点から小粒径のものが好ましく、体積平均粒径4 $\mu$ mから10 $\mu$ m程度のものを好適に用いることができる。特に本発明においては、体積平均粒径6~8 $\mu$ mのトナー母粒子を用いることが好ましい。

【0041】上記トナー母粒子に前記の第1成分~第4成分を外添するに際しては、これらのトナー構成成分を均一に混合できれば、公知の外添方法を用いることが可能である。例えば、トナー母粒子に本発明で規定した上記4成分を一括して添加し、ヘンシェルミキサーなどを用いて混合すればよい。また、4つの成分を各成分ごとに分割して添加してもよいが、シリカ、特に第1成分として用いられる疎水性シリカを最後に添加して混合することが好ましい。帯電の立ち上がり性がより向上するためである。

【0042】本発明のトナーは、キャリアを使用しない\*

＜トナー母粒子の製造＞

・ビスフェノール系ポリエステル樹脂  
(Tg: 58℃、Tm: 100℃)

・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメントレッド184)

上記組成よりなる混合物を加圧ニーダーに仕込み混練した。得られた混練物を冷却後フェザーミルにより粉砕し※40

・上記ポリエステル樹脂  
・上記顔料マスターバッチ

上記組成よりなる材料をヘンシェルミキサーで混合した後、混合物をベント二軸混練装置で混練した。得られた混練物を冷却した後、フェザーミルで粗粉砕、ジェットミルで微粉砕し、さらに分級することにより体積平均粒径8.5 $\mu$ mのマゼンタトナー母粒子を得た。トナーの粒径はコールターマルチサイザー2を用いて測定した。

【0047】＜実施例及び比較例のトナーの製造＞表1

\*1成分現像剤、キャリアとともに使用する2成分現像剤いずれにおいても使用可能である。また、本発明のトナーは磁性あるいは非磁性いずれのトナーであってよい。

【0043】本発明のトナーとともに使用するキャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコート型キャリア、あるいはバインダー樹脂中に磁性粒子を分散してなるバインダー型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が20~60 $\mu$ m、好ましくは30~50 $\mu$ mのものが好適である。以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0044】

【実施例】＜外添剤＞第1成分として個数平均粒径が5nm、15nm、30nmまたは40nmのシリカ粒子をHMDS（ヘキサメチルジシラザン）にて疎水化処理したものをを用いた。疎水化度はそれぞれ上記の記載順に55%、60%、60%、60%であった。第2成分として個数平均粒径が20nm、30nm、50nm、100nmまたは150nmのチタニア粒子をイソブチルトリメトキシシランにて疎水化処理したものをを用いた。疎水化度はそれぞれ上記の記載順に50%、55%、55%、60%、60%であった。第3成分として個数平均粒径が50nm、70nm、100nm、200nm、1000nmまたは1500nmのチタニア粒子、ならびに個数平均粒径が300nmのチタン酸ストロンチウム粒子を用いた。粒径1500nm以上の粒子の含有割合はそれぞれ上記の記載順に0個数%、0個数%、0個数%、3個数%、10個数%、30個数%、5個数%であった。第4成分として体積平均粒径が1 $\mu$ m、2 $\mu$ m、5 $\mu$ m、10 $\mu$ mまたは15 $\mu$ mのステアリン酸カルシウム粒子を用いた。

【0045】

70重量部

30重量部

※顔料マスターバッチを得た。

【0046】

93重量部

10重量部

および表2に示すように各外添剤（第1成分~第4成分）を上記トナー母粒子に添加し、ヘンシェルミキサーにより混合し、振動フルイ機にてふるいをかけ各トナーを得た。表に示す各外添剤の添加量（重量%）はトナー母粒子に対する割合である。

【0048】

【表1】



|       | 第1成分   |            |              | 第2成分    |            |              | 第3成分  |            |              | 第4成分      |                  |              |
|-------|--------|------------|--------------|---------|------------|--------------|-------|------------|--------------|-----------|------------------|--------------|
|       | 材料種    | 粒径<br>(nm) | 添加量<br>(重量%) | 材料種     | 粒径<br>(nm) | 添加量<br>(重量%) | 材料種   | 粒径<br>(nm) | 添加量<br>(重量%) | 材料種<br>** | 粒径<br>( $\mu$ m) | 添加量<br>(重量%) |
| 実施例1  | 疎水性シリカ | 5          | 1            | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例2  | 疎水性シリカ | 30         | 0.1          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例3  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 30         | 1            | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例4  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 100        | 0.1          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例5  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 100        | 3            | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例6  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 1000       | 0.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例7  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 2                | 0.02         |
| 実施例8  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 10               | 0.2          |
| 実施例9  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア* | 300        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例10 | 疎水性シリカ | 15         | 1.0          | 疎水性チタニア | 50         | 1.0          | チタニア* | 300        | 3.0          | Ca-Ste    | 5                | 0.2          |
| 比較例1  | 疎水性シリカ | 5          | 1            | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | なし    |            |              | なし        |                  |              |
| 比較例2  | 疎水性シリカ | 30         | 0.1          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | なし    |            |              | なし        |                  |              |
| 比較例3  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 30         | 1            | なし    |            |              | なし        |                  |              |
| 比較例4  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 100        | 0.1          | なし    |            |              | なし        |                  |              |
| 比較例5  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 100        | 3            | なし        |                  |              |
| 比較例6  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 1000       | 0.5          | なし        |                  |              |
| 比較例7  | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア* | 300        | 1.5          | なし        |                  |              |
| 比較例8  | なし     |            |              | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例9  | なし     |            |              | 疎水性チタニア | 30         | 1            | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例10 | なし     |            |              | 疎水性チタニア | 100        | 0.1          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例11 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | なし    |            |              | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例12 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | なし    |            |              | Ca-Ste    | 2                | 0.02         |
| 比較例13 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | なし    |            |              | Ca-Ste    | 10               | 0.2          |

\*\*Ca-Steはステアリン酸カルシウムを示す。

\*チタニアはチタン酸ストロンチウムを示す。

[0049]

\* \* [表2]

|       | 第1成分   |            |              | 第2成分    |            |              | 第3成分  |            |              | 第4成分      |                  |              |
|-------|--------|------------|--------------|---------|------------|--------------|-------|------------|--------------|-----------|------------------|--------------|
|       | 材料種    | 粒径<br>(nm) | 添加量<br>(重量%) | 材料種     | 粒径<br>(nm) | 添加量<br>(重量%) | 材料種   | 粒径<br>(nm) | 添加量<br>(重量%) | 材料種<br>** | 粒径<br>( $\mu$ m) | 添加量<br>(重量%) |
| 実施例11 | 疎水性シリカ | 5          | 1.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例12 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 20         | 1.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例13 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 150        | 0.05         | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例14 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 50         | 4            | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例15 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 1500       | 0.3          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例16 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 1                | 0.01         |
| 実施例14 | 疎水性シリカ | 40         | 1.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例15 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 20         | 0.05         | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 実施例16 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 150        | 1.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例17 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 50         | 0.3          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例18 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 1500       | 4            | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例19 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 1                | 0.3          |
| 比較例20 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 15               | 0.01         |
| 比較例21 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | なし      |            |              | チタニア* | 300        | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例22 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 70         | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例23 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 1500       | 1.5          | Ca-Ste    | 5                | 0.1          |
| 比較例24 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 1                | 0.1          |
| 比較例25 | 疎水性シリカ | 15         | 0.5          | 疎水性チタニア | 50         | 0.5          | チタニア  | 200        | 1.5          | Ca-Ste    | 15               | 0.1          |

\*\*Ca-Steはステアリン酸カルシウムを示す。

\*チタニアはチタン酸ストロンチウムを示す。

[0050] <2成分現像剤の製造>各実施例および比較例で得られたトナーを後述のキャリア1と、現像剤中のトナー濃度が6重量%となるように混合攪拌し、2成分現像剤を得た。

[0051] キャリア1

攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置 50

を備えた容器500mlのフラスコにメチルエチルケトン100重量部仕込んだ。窒素雰囲気下80℃で、メチルメタクリレート36.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5.1重量部、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン58.2重量部および1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1



一カルボニトリル) 1重量部をメチルエチルケトン100重量部に溶解させて得られた溶液を、2時間にわたり反応器中に滴下し5時間熟成させた。得られた樹脂に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト(IPDI/TMP系: NCO%=6.1%)をOH/NCOモル比率が1/1となるように調整した後メチルエチルケトンで希釈して固定比3重量%であるコート樹脂溶液を調製した。コア材として焼成フェライト粉F-300(体積平均粒径: 50 $\mu$ m、パウダーテック社製)を用い、上記コート樹脂溶液をコア材に対する被覆樹脂量が1.5重量%になるようにスピラコーター(岡田精工社製)により塗布・乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オープン中にて160℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き106 $\mu$ mと75 $\mu$ mのスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振とう器を用いて解砕し、樹脂被覆キャリア1を得た。

【0052】＜評価＞各実施例および比較例で得られた現像剤を各評価項目について以下の方法に従って評価した。

## BS

現像剤をフルカラー複写機（CF900：ミノルタ社製）にセットし、画像部が15%の原稿を用いて3万枚連続複写し、画像上のブラックスポット（BS）を目視観察することによって評価した。

○:BSは発生していなかった:

△：BSが若干発生していた；

×: BSが多数発生していた。

【0053】帯電挙動立ち上がり

50℃のポリビンに、トナーをTC比6%となるように仕込み、ロールミル攪拌5分、100分、600分の帯電量をイースパートにて測定し、5分値の帯電量の100分値の帯電量に対する割合A(%)および100分値の600分値に対する割合B(%)によって評価した。

◎ : A : 100%以上かつB : 100%以上

○: A: 80%以上100%未満かつB: 100%以上

△：A；80%以上100%未満かつB；80%以上100%未満

×：A：80%未満またはB：80%未満

なお、「×」および「△」にはその原因（低い；帯電量が低い、Ch Up：帯電量が高い）を併記した。

【0054】感光体研磨

現像剤をフルカラー複写機（CF900；ミノルタ社製）にセットし、画像部と無地部の比が15%の原稿を用いて3万枚連続複写し、渦電流式膜厚測定器（PERMACOPE EC TYPE；FISCHER社製）により感光層の膜厚を測定し、感光体10万回転あたりの削れ量を算出して評価

した。削れ量が  $4\text{ }\mu\text{m}$  より大きければ削れすぎて耐久性を確保できず、また  $2\text{ }\mu\text{m}$  より小さければ研磨量少なすぎて感光体性能を維持できない。また、連続複写後の感光体表面を目視により観察し、傷についても同時に評価した。

○：削れ量が2～4 μmであり、傷は生じていなかった：

×：削れ量が2 μm未満であるか、または4 μmを越えていた・または傷が生じていた。

10 なお、「×」にはその原因（研磨小、研磨大または傷）を併記した。

【0055】初期画質（キメ）

現像剤をフルカラー複写機（CF 900：ミノルタ社製）にセットし、画像部と無地部の比が15%の原稿を用いて複写し、初期画像上のキメを目視観察することによって評価した。流動性が充分であるとキメは細かく、流動性が不十分であるとキメは粗くなると考えられる。

○：キメが細かく、画像が十分にきれいであった：

×：キメが粗く、画像ががさつき、実用上問題があった。

【0056】環境安定性

現像剤をフルカラー複写機（CF900：ミノルタ社製）にセットし、15℃/20%（L/L）および35℃/80%（H/H）の各環境下で画像部が15%の原稿を用いて1000枚連続複写し、画像濃度および画像上のカブリを目視観察することによって評価した。トナー帯電量が上昇しすぎると画像濃度が低下し、トナー帯電量が低下しすぎると画像上にカブリが発生すると考えられる。

30 ○：画像濃度の低下およびカブリいずれも生じなかった：

△：画像濃度の低下および／またはカブリが若干生じるが、実用上問題がない；

×：画像濃度の低下および／またはカブリが生じた。

なお、「△」および「×」には、問題となった環境（L/LまたはH/H）と原因と考えられる帯電量変化（上昇または低下）を併記した。

## 【0057】カブリ

40 NN環境で現像剤をフルカラー複写機（CF900：ミノルタ社製）にセットし、画像部が15%の原稿を用いて3万枚連続複写し、画像上のカブリを目視観察することによって評価した。

○：カブリは発生していなかった；

△：カブリが若干発生していた；

×：カブリが多数発生していた。

【0058】評価結果を表に示す。

【表 3】

|        | 評価結果 |          |      |    |       |     |
|--------|------|----------|------|----|-------|-----|
|        | BS   | 帯電立ち上がり性 | PC研磨 | キメ | 環境安定性 | カブリ |
| 実施例 1  | ○    | ○        | ○    | ○  | △     | ○   |
| 実施例 2  | ○    | ○        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 実施例 3  | ○    | ○        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 実施例 4  | ○    | ○        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 実施例 5  | ○    | ○        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 実施例 6  | ○    | ○        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 実施例 7  | ○    | ○        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 実施例 8  | ○    | ○        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 実施例 9  | ○    | ◎        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 実施例 10 | ○    | ◎        | ○    | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 1  | ×    | ◎        | △    | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 2  | ×    | ◎        | △    | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 3  | ×    | ◎        | △    | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 4  | ×    | ◎        | △    | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 5  | △    | ○        | ×研磨大 | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 6  | ○    | ○        | ×研磨大 | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 7  | ○    | ○        | ×研磨大 | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 8  | ○    | ×低い      | ○    | ×  | ○     | ○   |
| 比較例 9  | ○    | ×低い      | ○    | △  | ○     | ○   |
| 比較例 10 | ○    | ×低い      | ○    | ×  | ○     | ○   |
| 比較例 11 | ○    | ×Ch Up   | ×研磨小 | ○  | ○     | △   |
| 比較例 12 | ○    | △Ch Up   | ×研磨小 | ○  | ○     | ○   |
| 比較例 13 | ○    | ×Ch Up   | ×研磨小 | ○  | ○     | △   |

\* \* 【表4】

|        | 評価結果 |          |      |    |         |     |
|--------|------|----------|------|----|---------|-----|
|        | BS   | 帯電立ち上がり性 | PC研磨 | キメ | 環境安定性   | カブリ |
| 実施例 11 | ○    | ○        | ○    | ○  | △LL 上昇  | ○   |
| 実施例 12 | ○    | ○        | ○    | ○  | ○       | ○   |
| 実施例 13 | ○    | ○        | ○    | ○  | ×LL 上昇  | ○   |
| 比較例 14 | ×    | ○        | ×研磨大 | ○  | ○       | ○   |
| 比較例 15 | △    | ○        | ×傷   | ○  | ○       | ○   |
| 比較例 16 | ×    | ○        | ○    | ○  | ○       | ○   |
| 実施例 14 | ○    | ○        | ○    | ○  | △LL 上昇  | △   |
| 実施例 15 | ○    | ○        | ○    | ○  | △LL 上昇  | ○   |
| 実施例 16 | ○    | ○        | ○    | ○  | ○       | ×   |
| 比較例 17 | ×    | ○        | ○    | ○  | ○       | ○   |
| 比較例 18 | ○    | ○        | ×傷   | ○  | ○       | ○   |
| 比較例 19 | ○    | ×Ch Up   | ○    | ○  | ○       | △   |
| 比較例 20 | ×    | ○        | ○    | ○  | ○       | ○   |
| 比較例 21 | ○    | ○        | ○    | ○  | ×LL 上昇  | ○   |
| 比較例 22 | ○    | △        | ×研磨小 | ○  | ×HH 低すぎ | ×   |
| 比較例 23 | ○    | ○        | ×傷   | ○  | ○       | ○   |
| 比較例 24 | ○    | ○        | ×研磨大 | ○  | ○       | ○   |
| 比較例 25 | ○    | ○        | ×研磨大 | ○  | ○       | ○   |

【0060】本明細書中、第1成分～第3成分の個数平均粒径はTEM観察の写真から算出された値を用いている。また、第4成分の体積平均粒径は光散乱式粒径分布測定器にて測定された値を用いている。

【0061】

【発明の効果】本発明により、固着や感光体磨耗が抑制

され、帯電立ち上がり性が向上するという優れた効果が得られる。また、本発明においては、第1成分および第2成分の個数平均粒径および添加量をさらに制御することにより環境安定性および耐久性も向上するという優れた効果が得られる。

## フロントページの続き

(72) 発明者 関口 良隆

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 城戸 謙一

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 新井 健

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 青木 めぐみ

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 佐野 哲夫

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 玉置 順一

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内Fターム(参考) 2H005 AA08 CA25 CB07 CB08 CB13  
EA05 EA07